

15. 9. 1943. Rtg/ME.

Autoklavenversuche zur hydrierenden Spaltung von
Paraffinen an Wolframsulfid. H. v. Tschudnowsky

H. Becker

attorney

H v Kuchnitska

1.000

811, 92

70.000
Punkte

Robert R.

Zusammenfassung.

Statisch und unter einem Wasserstoffdruck von 200 bis 250 atm mit K 5058 durchgeführte Versuche haben folgende Ergebnisse:

Die Geschwindigkeit der Spaltung hängt sehr stark von der Kettenlänge ab. Während Äthan bei 24 mV noch vollkommen beständig ist, zerfällt Propan bei dieser Temperatur bereits mit einer Halbwertszeit von 20 bis 40 Stunden. Bei 22 mV ist Propan ebenfalls noch beständig, während Buten mit einer Halbwertszeit von 5-10 Stunden zerfällt und n-Heptan innerhalb von 1 Stunde bereits in durchschnittlich 2, Octan in durchschnittlich 4 Bruchstücke gespalten ist (Halbwertszeiten siehe Kurvenblatt 5).

Verzweigte Paraffine werden erheblich schneller gespalten als Normalparaffine, Isooktan z. Bsp. etwa 20 mal schneller als n-Heptan bei gleicher Temperatur. Aus Isooktan entsteht dabei zunächst fast reines Isobutan, während n-Heptan bei niedrigerer Temperatur hauptsächlich Butan mit einem Isogehalt von rund 50 % und Propan, bei höheren Temperaturen in zunehmendem Maße Äthan und schließlich Methan liefert (s. Kurvenblatt 4).

Die scheinbare Aktivierungswärme für die Spaltung der Paraffine dürfte in der Größenordnung von 20 kcal liegen.

Für den Mechanismus der hydrierenden Spaltung von Paraffin-
kohlenwasserstoffen an Wolframsulfid (und wahrscheinlich auch an
anderen isomerisierenden Kontakten) ergibt sich folgendes wahr-
scheinliche Bild:

Isoparaffine können direkt gespalten werden, wobei die Spaltung am wasserstoffärmsten C-Atom einsetzt, d.h. beim Vorliegen eines wasserstofffreien C-Atoms wie im Isooktan an diesem. In der Regel wird dabei die längste Kette an dem betreffenden C-Atom abgespalten, bei hohen Temperaturen wird aber auch die Abspaltung sogar von Methan merklich.

Der Spaltung von Normalparaffinen, vielleicht mit Ausnahme des n-Butans, geht ihre Isomerisierung voraus, wobei vermutlich in der Regel eine Methylgruppe in 2-Stellung, seltener in 3-Stellung (oder einer anderen Stellung) entsteht. Diese Isomerisierung erfordert eine höhere Temperatur als die Spaltung des entstandenen Isoparaffins, die nach den obigen Regeln erfolgt, woraus sich die Erfahrungsregeln ergeben, daß Normalparaffine gegen die Spaltung beständiger sind als Isoparaffine und daß eine Isomerisierung der höheren Paraffine ohne gleichzeitige merkliche Spaltung nicht möglich ist. Längere Ketten werden durch die Aufeinanderfolge von Isomerisierungen und Spaltreaktionen abgebaut.

Als Folge der Isomerisierung vor der Spaltung kann das bei der Spaltung entstandene Butan einen höheren Isogehalt aufweisen, als nach der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen *n*- und *iso*-Butan bei der Spalttemperatur zu erwarten wäre.

Ausführung der Versuche.

Die vorliegenden Versuche zur hydrierenden Spaltung reiner Paraffinkohlenwasserstoffe an K 5058 unter einem Wasserstoffdruck von etwa 200 bis 250 atm wurden statisch durchgeführt. Der verwendete Autoklav 415 hatte bei den ersten 4 Versuchen ein Volumen von 2,86 Ltr., bei den folgenden Versuchen ein Volumen von 3,54 Ltr., da ein anfangs vorhandenes Aluminiumfutter entfernt wurde. Der Autoklav enthielt in einer Hülse aus V₂A-Drahtnetz 1 Ltr. Kontakt 5058 (Paß 2112 - 51, 10 mm Pillen, 2320 g); mit der gleichen Kontaktfüllung wurden jeweils mehrere Versuche durchgeführt, mit frischem Kontakt wurden nur die Versuche 1, 5 und 10 (vgl. Übersicht über die Versuche weiter unten) gefahren. Es wurden jeweils 100 g Kohlenwasserstoff verwendet und zwar bei den höheren Kohlenwasserstoffen direkt in flüssiger Form, während das Propan gasförmig aus einer auf etwa 50° geheizten Flasche entsprechend einem Druck von etwa 15 atm in den auf etwa 80° geheizten Autoklaven eingefüllt wurde. Der Autoklav wurde dann mit etwa 124 atm Wasserstoff aufgefüllt und hochgeheizt, wobei die Schaukelvorrichtung solange betätigt wurde, bis mit Sicherheit keine flüssigen Anteile mehr vorlagen. Die Aufheizgeschwindigkeiten in dem Gebiet vor Erreichung der Solltemperatur (s. Versuchsübersicht) waren teilweise recht langsam, sodaß eine genaue zeitliche Festlegung des Reaktionsbeginnes nicht möglich ist. In verschiedenen Zeitabständen nach Erreichen der Solltemperatur bis zur Beendigung des Versuches nach 24 oder bisweilen 32 Stunden wurden Gasproben entnommen, von denen technische Analysen und meist auch Podbianalysen ausgeführt wurden. Bei einem Teil der Versuche wurden außerdem auch bei Erreichen der Solltemperatur Analysen genommen. Nach Beendigung der Versuche wurde der Autoklaveninhalt bei einer Temperatur von 80 bis 130° (je nach dem Ausgangsstoff) langsam über 2 hintereinandergeschaltete Tiefkühler entspannt und der Tiefkühler anfall ebenfalls analysiert.

Übersicht über die durchgeführten Versuche.

Nr.	Datum	Produkt	Vers.-Temperatur (Aufheizgeschwindigkeit der letzten Stunde)	Erreichter Maxialdruck und End- druck	Tiefkühler- anfall in g beim Ent- spannen	Bemer- kung
1	16/17.4.43	Propan	22 mV (1,5mV)	308 at/210 at	ohne T.K.	frischer Kontakt
2	22/23.4.	n-Heptan	" (1,0")	250/140	--	
3	26/28.4.	Propan	24 " (2,0")	305/148	--	
4	29/30.4.	"	--	Autoklav undicht	--	Versuch un- brauchbar
5	1/2.5.	n-Heptan	22 " (4,0mV in 1/2Std.)	885/246	(35 g H ₂ O aus Kont.)	
6	4/5.5.	"	24 " (0,8)	276/242	(6g " ")	
7	5/6.5.	"	22 " (1,0)	250/198	21	
8	7/8.5.	Oetan	22 " (2,0)	242/62 (etwas un- dicht)	10	
9	8/9.5.	n-Heptan	(22)	Autoklav undicht	--	Versuch un- brauchbar
10	13/14.5.	"	22 " (3,0 in 1/2Std.)	245/212	24	frischer Kontakt mit H ₂ unter Druck
11	16/17.5.	Propan	24 (2,8)	300/252	12	3 Std. bei
12	19/20.5.	n-Heptan	20 (0,5)	242/200	89	22 mV redu- ziert
13	21/22.5.	"	23 (2,5)	215/162	15	
14	23/24.5.	"	21 (1,6)	236/214	83	
15	26/27.5.	Propan	20 (3,2)	278/240	(10, nicht untersucht)	
16	28/29.5.	"	24 (3,4)	300/255	(7, ")	
17	30.5./1.6.	Isooktan	20 (3,0)	170/165	66	

Versuche mit Propan.

1) 20 mV = 391°C (Vers.Nr. 15).

Innerhalb von 24 Stunden findet offenbar noch kein merklicher Umsatz statt, denn bei der technischen Gasanalyse ergab sich das mittlere $\bar{C}$ von der 1. bis 24. Stunde konstant zu 2,9. (Die Ergebnisse der Podbianalysen weichen allerdings hiervon ab. Hier wurden nämlich nach der 1. Stunde neben C_3H_8 noch 22 % C_4H_{10} gefunden, dagegen bei den späteren Analysen nach der 4., 8. und 24. Stunde 25 - 30 % C_2H_6 und nur noch 2,5 % C_4H_{10} neben C_3H_8 . Dabei fällt aber auf, daß die C_2H_6 -Menge von der 4. bis zur 24. Stunde praktisch gleich bleibt und jedenfalls keinen Gang zeigt. Unter Berücksichtigung des oben mitgeteilten Ergebnisses der technischen Analyse dürfte es sich daher um Fehler bei der Podbianalyse handeln.)

2) 22 mV = 425°C (Vers.Nr. 1).

Zum Unterschied von den übrigen Propanversuchen wurde dieser Versuch mit frischem Kontakt durchgeführt. Innerhalb von 16 Stunden zeigte sich auch bei dieser Temperatur noch kein meßbarer Umsatz. Die Podbianalyse ergab: C_4 und C_5 nicht nachweisbar, $C_1 + C_2$ in nicht meßbaren Spuren, sonst alles C_3 . Die technische Analyse ergab zwar für das mittlere $\bar{C}$ etwas niedrigere Werte als 3, nämlich nach der 1., 2., 4. und 16. Stunde die Werte 2,4-2,7-2,6-2,5-2,5, jedenfalls aber ebenfalls keine Änderung des mittleren $\bar{C}$ innerhalb der Versuchszeit.

3) 24 mV = 459°C (s. Tabelle 1 und Kurvenblatt 1; Versuche Nr. 3, 11, 16).

Bei dieser Temperatur ist die Spaltung des Propan bereits deutlich. Aus dem 24-Stunden-Wert läßt sich die Halbwertszeit für den Zerfall unter den vorliegenden Versuchsbedingungen zu etwa 40 Stunden extrapolieren. Der Zerfall dürfte nach $C_3H_8 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + CH_4$ erfolgen, wenn auch bei der Untersuchung der KW -Zusammensetzung die CH_4 -Menge molmäßig anfangs stärker, später weniger hinter der C_2H_6 -Menge zurückbleibt. Jedenfalls liegt kein Anzeichen dafür vor, daß das primär gebildete C_2H_6 unter den vorliegenden Bedingungen bereits weiter zu CH_4 zerfällt, da in diesem Falle die Anzahl der Mole CH_4 größer sein müßte. Die bei der Podbianalyse gefundenen geringen Mengen an C_4H_{10} und höheren Kohlenwasserstoffen dürften nicht reell sein, da bei dem vorliegenden hohen H_2 -Partialdruck eine markliche Polymerisation der primären Spaltstücke sehr unwahrscheinlich ist. Nach dem Ergebnis der Podbianalyse nach der 4. Stunde scheint die Spaltung bei dem Versuch 3 mit dem höheren Produktpartialdruck bereits weiter fortgeschritten zu sein als bei den Versuchen 11 und 16. Ob diese Partialdruckabhängigkeit allerdings reell ist, muß dahingestellt bleiben.

- 4) Aus den Versuchen zur Spaltung von n-Heptan bei 24 mV (s. weiter unten) ergibt sich für die Propanspaltung eine Halbwertszeit von etwa 20 Stunden, also ein nur halb so großer Wert wie oben, doch dürfte obiger Wert genauer sein.

Versuche mit Isooktan bei 20 mV = 391°C (Vers.Nr. 17).

Versuchsdauer Stdn.	1	4	9	24
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe				
Vol.% (Gew.% ¹⁾) CH ₄	---	---	---	---
" " C ₂ H ₆	---	---	---	12,0 (6,5)
" " C ₃ H ₈	---	---	---	18,2 (14,8)
" " C ₄ H ₁₀	93,1 (87)	96,7 (~94)	97,3 (95)	67,0 (72,5)
" " höhere Kohlenwasserstoffe	6,9 (~13)	3,3 (~6)	2,7 (~5)	2,8 (6,2)
Mittleres C nach technischer Gasanalyse	3,7	4,1	3,7	3,4

Die Zahlen der obigen Tabelle zeigen, daß der Zerfall primär am quartären C-Atom einsetzt und nach 1 - C₈H₁₈ + H₂ = 2 1 - C₄H₁₀ erfolgt und nach 1 Stunde schon praktisch beendet. Die Halbwertszeit für diesen Primärschritt dürfte in der Größenordnung von 1/4 Stunde liegen. Das Butan bestand bei der nach 24 Stunden genommenen Probe zu 86 % aus Isobutan. Da das verwendete Isooktan ziemlich rein gewesen sein dürfte, zeigt der geringe n-Butangehalt, daß entweder bei der Spaltung selbst oder nachträglich eine gewisse Umwandlung von Iso- und n-Butan erfolgt, die aber nicht thermodynamischen Gleichgewichtswert erreicht, der bei 391° 32 % Isobutan + 67 % n-Butan beträgt. Dies ist insofern auffallend, als bei niedrigerem H₂-Druck eine Isomerisierung von n-Butan zu Isobutan an K 5058 ohne gleichzeitige Spaltung möglich ist. Zur Erklärung könnte angenommen werden, daß die Erhöhung des H₂-Druckes die Spaltung so stark beschleunigt, während sie die Geschwindigkeit der Isomerisierung nicht beeinflussen kann, daß die Geschwindigkeiten beider Reaktionen bei den hier angewendeten H₂-Drucken mindestens vergleichbar werden. Es bleibt dann aber immer noch die Unstimmigkeit, daß die oben erwähnte Isomerisierung von n-Butan an K 5058 bereits bei niedrigerer

1) Bei der Umrechnung von Vol.% in Gew.% wurde angenommen, daß die höheren Kohlenwasserstoffe praktisch aus unzersetztem Oktan bestehen. Falls sie bereits höhere Spaltstücke mitenthalten, würden sich die Werte für die Gew.% höhere Kohlenwasserstoffe etwas erniedrigen.

Temperatur und geringerer Verweilzeit verläuft, als sie hier angewandt wurden.

Der Weiterzerfall des primär entstandenen Butans erfolgt erheblich langsamer und ließ sich in der Podbianalyse überhaupt erst nach 24 Stunden nachweisen. Die Halbwertszeit für diese Sekundärreaktion dürfte in der Größenordnung von 60 Stunden liegen. Dabei kann Isobutan nur in Propan + Methan zerfallen, während Äthan nur aus n-Butan entstehen kann. Bei der Podbianalyse wäre danach das Auftreten von Methan zu erwarten, das vielleicht in dem gefundenen Äthan mitenthalten ist.

Vergleicht man die Spaltung des Isooktans mit der von n-Heptan bei gleicher Temperatur (s. weiter unten), so erkennt man, daß die Spaltung des geradkettigen Paraffins erheblich langsamer erfolgt als die des verzweigten, und zwar größenordnungsmäßig 10-mal langsamer, wenn man die Zeiten vergleicht, in denen das mittlere C auf die Hälfte der C-Zahl des Ausgangsstoffes gesunken ist.

Versuche mit n-Heptan.

Bei der Auswertung der Gasanalysen mußte bei diesen Versuchen teilweise eine gewisse Korrektur angebracht werden. Der Dampfdruck von n-Heptan beträgt nämlich bei 20° etwa 40 mm gegenüber einem errechneten Partialdruck nach der Entspannung der Bombe von 56 mm, falls kein Heptan umgesetzt ist. In den Fällen eines geringen Umsatzes muß daher ein Teil des Heptans sich auf dem Wasser der Analysenflaschen kondensieren und sich dadurch der Analyse entziehen. Dies äußert sich in einem starken Ansteigen des Wertes von Kohlenwasserstoff + Zunahme von der nullten bis zur 24. Stunde bei den bei tieferer Temperatur durchgeführten Versuchen, während ohne Eintreten einer Kondensation dieser Wert konstant bleiben müßte (wie dies bei den Propan- und Isooktanversuchen auch tatsächlich beobachtet wurde), da ja die Reaktion $C_n H_{2n} + 2 H_2 = C_n' H_{2n'} + 2 + C_n'' H_{2n''} + 2$ ohne Volumänderung erfolgt. Aus dem erreichten Endwert von Kohlenwasserstoff + Zunahme einerseits oder aus der bekannten Ausgangsmenge an Heptan und dem Versuchsdruck andererseits ließen sich aber die jeweils kondensierten Heptanmengen abschätzen und in Rechnung setzen. Die folgenden Tabellen enthalten die so korrigierten Werte.

1) 18 mV = 357°C (Vers.-Nr. 13).

Bis zur 8. Stunde war bei dieser Temperatur nach dem Ergebnis der technischen Gasanalyse noch kein merklicher Umsatz festzustellen (mittleres C nach 0, 1, 4, 8 Stunden 7,4 - 7,9 - 6,5 - 6,8). Nach 24 Stunden ist die Spaltung aber bereits deutlich (mittleres C = 4,4). Eine Untersuchung des beim Entspannen des Autoklaven erhaltenen Tiefkühleranfalles zeigt ebenfalls, daß Spaltung eingetreten ist, es wurden nämlich 1 Gew.-% C_3H_8 und 27 Gew.-% C_4H_{10} gefunden. Von den niedrigeren Kohlenwasserstoffen ist beim Entspannen offenbar ein großer Teil verloren gegangen, da man eine der C_4 -Menge mindestens äquivalente C_3 -Menge erwarten sollte. (Der Maximaldruck des Autoklaven hatte 215 atm betragen, der Druck nach 24 Stunden 162 atm; von den eingebauten 100 g Heptan hätten demnach noch insgesamt 75 g Kohlenwasserstoffe vorhanden sein müssen. Es wurden aber nur 30 g Kondensat erhalten).

Bemerkenswert ist die starke Isomerisierung des Butans. Im Butan des Kondensates wurden nämlich 65,5 % Isobutan gefunden, während nach der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes nur 35 % Isobutan zu erwarten wären. Teilweise Butanverluste beim Entspannen können wegen des tiegeren Siedepunktes des Isobutans den gefundenen Isogehalt höchstens herabsetzen. Man muß daher wohl wohl annehmen, daß sich das Heptan selbst an dem Kontakt zunächst isomerisiert (hierfür liegt das Gleichgewicht stärker auf der Iso-Seite als für Butan) und daß dann erst die Spaltung einsetzt. Die isomerisierende Wirkung des K 5058 ist ja bekannt. Ferner werden Isoparaffine leichter gespalten als Normalparaffine (vgl. die Bemerkung am Schlusse des Abschnittes über den Isooktanversuch).

2) 20 mV = 391°C (vgl. Tabelle 2 und Kurvenblatt 4;
Vers.-Nr. 12).

Bei dieser Temperatur ist bereits in weniger als 8 Stunden das Heptan zu 50 % gespalten. Genaue Angaben über die Halbwertszeiten lassen sich bei den Heptanversuchen nicht machen, da die höheren Kohlenwasserstoffe über C_4 nicht getrennt werden. Die in ihnen enthaltenen C_5 - und C_6 -Mengen sind aber offenbar anfangs nur gering, da im Anfangsteil der Reaktion nur wenig C_1 und C_2 auftritt. Die Spaltung erfolgt anscheinend im wesentlichen in² der Mitte der Kette. Am Ende des Versuches bestanden die höheren Kohlenwasserstoffe allerdings hauptsächlich aus C_5 . Im einzelnen sind die Ergebnisse nicht ganz widerspruchsfrei, z.B. ist nach den Versuchen mit Propan bei 20 mV noch kein Zerfall des Propanes, also noch keine Abnahme der Propanmenge mit fortschreitender Spaltung des Heptans zu erwarten; ferner dürfte der Iso-Gehalt des Butans mit nur 33 % zu niedrig gefunden sein, da bei den höheren Temperaturen (s.o.) wieder höhere Isobutangehalte

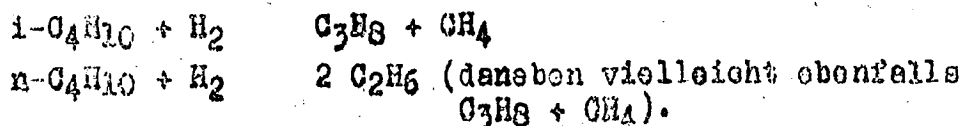
gepunden werden ¹⁾.

3) 21 mV = 408° (vgl. Tabelle 2 und Kurvenblätter 2 u. 4; Vers. Nr. 14).

In diesem Falle macht sich schon deutlich eine Reaktion während der Anheizperiode bemerkbar. Die Halbwertszeit der Heptan-spaltung dürfte bei etwa 3 Stunden oder etwas darunter liegen. Eine merkliche Spaltung des primär entstandenen Butans scheint innerhalb von 24 Stunden noch nicht einzutreten. Auch in diesem Falle ergeben sich einige Widersprüche (geringe Abnahme der C₃-Menge, Fehlen von C₁). Die hohe C₂-Menge erklärt sich wahrscheinlich aus einer Reaktionsfolge $C_7H_{16} + H_2 \rightarrow C_5H_{12} + C_2H_6$; $C_5H_{12} + H_2 \rightarrow C_3H_8 + C_2H_6$.

4) 22 mV = 425° (vgl. Tabelle 3 und Kurvenblätter 2 u. 4; Versuche Nr. 2, 5, 7, 10).

Bei dieser Temperatur wurden 4 Versuche durchgeführt, von denen 3 genauer untersucht wurden (Podbianalysen). 2 Versuche (7 und 10) stimmen gut überein, sodaß sie zur Zeichnung der Kurven gemittelt wurden. Versuch 5 stimmt qualitativ mit Versuch 7 und 10 überein, zeigt aber bei gleichen Zeiten jeweils stärkere Spaltung, was vielleicht auf höhere Kontaktaktivität in diesem Versuch zurückzuführen ist. Bis zur Erreichung der Versuchstemperatur ist das Heptan schon praktisch verschwunden, im weiteren Verlauf zeigt sich im wesentlichen nur noch der Zerfall des Butans und zwar wahrscheinlich nach



Bei Versuch 7 + 10 ist zu Anfang vielleicht noch eine Andeutung des C₅-Zerfalls zu erkennen. Das primär entstandene C₅H₁₂ zerfällt danach jedenfalls leichter als C₄H₁₀, wobei über den Isomerisierungsgrad des C₅H₁₂ allerdings nichts ausgesagt werden kann. Aus der Analyse der Spaltprodukte ist der Zerfall von n-Butan und Isobutan nicht voneinander zu trennen. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Isomeren scheint nicht so groß zu sein, wie bei n-Heptan und Isooktan mit seinem quartären β -Atom. Es ist auch darauf hinzuweisen, daß nach dem bei der

1) Bei gleichzeitigen Versuchen zur Bensingierung von Bruchöl mit K 5058 (verschiedene Püllengrößen) wurden stark schwankende Isobutangehalte gefunden. Da hierbei die realen Schwankungen nur gering sein dürfen, können die betreffenden Werte ein Maß für die Unsicherheit der Isobutanbestimmungen zu dem damaligen Zeitpunkt abgeben:

Ofen-Temp. 18 mV	Ofengas	44-74% Iso im C ₄	Schwankung
	Produktgas	33-73 "	± 15 %
	Gelöstes Gas	30-72 "	± 20 %
	Ofengas	31-89 "	± 21 %
Ofen-Temp. 19,5 mV	Produktgas	54-79 "	± 29 %
	Gelöstes Gas	31-78,5 "	± 12,5 %
			± 24 %

Es muß also mit einer Unsicherheit der Isobutanbestimmungen von mindestens ± 20 % gerechnet werden.

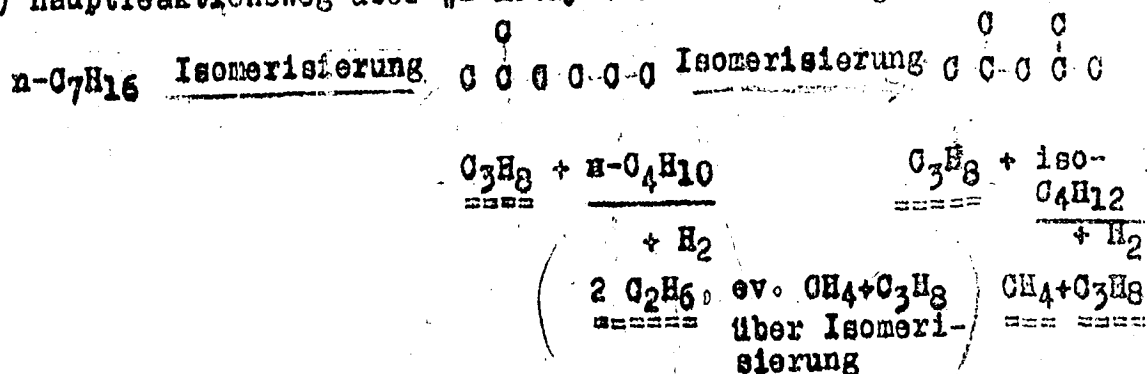
Isoktenspaltung Co lagten unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die Geschwindigkeiten von Isomerisierung und Spaltung möglicherweise von gleicher Größenordnung sind, wodurch sich der Unterschied in der Spaltgeschwindigkeit der beiden Isomeren vermischen müßte. Die Halbwertszeit des C₄-Zerfalls dürfte zwischen 5 und 10 Stunden liegen.

5) $24 \text{ mV} = 4 \cdot 10^0$ (vgl. Tabelle 4 und Kurvenblätter 3 u. 4; Vers. 6).

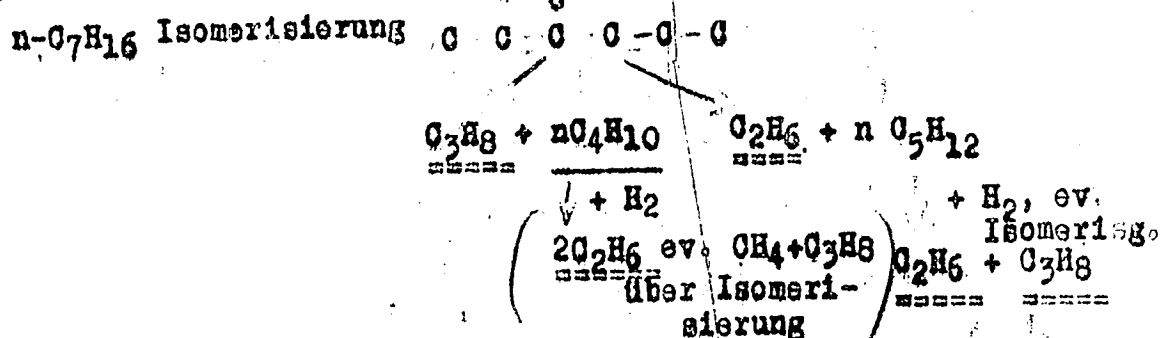
Bei Erreichung der Versuchstemperatur, wobei allerdings die Anheizgeschwindigkeit besonders gering war, ist sogar das Butan schon völlig verschwunden, im folgenden beobachtet man nur noch den Zerfall des Propanes. Da nach dem Ergebnis der Propanversuche bei 24 mV noch kein Zerfall des Äthans zu erwarten ist, dürfte das Ansteigen der CH₄-Menge über die C₂H₆-Mengen nicht reell sein. Möglicherweise ist der CH₄-Wert der 1. Stunde zu niedrig. Die hohen CH₄-Mengen scheinen darauf hinzudeuten, daß bei der hohen Temperatur die Abspaltung von endständigen C-Atomen gegenüber der Spaltung in der Mitte der Kette stärker in den Vordergrund tritt (z.B. C₇H₁₆ → CH₄ + C₆H₁₄; C₅H₁₂ → CH₄ + C₄H₁₀; n-C₄H₁₀ → CH₄ + C₃H₈). Die Beobachtungen bei den verschiedenen Temperaturen stimmen jedenfalls mit der allgemeinen Erfahrung der Hydrierung überein, daß sich mit steigender Kontakttemperatur die Zusammensetzung der Vergasung immer mehr in Richtung auf die Methanbildung verschiebt.

Für den Mechanismus der Spaltung von n-Heptan an Wolframsulfid oder anderen isomerisierenden Katalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff ergibt sich aus den vorstehenden Versuchen folgendes mögliche Schema:

1) Hauptreaktionsweg über „2-Methyl“-Isomerisierung:



2) Nebenreaktionsweg über „3-Methyl“-Isomerisierung:



Bevorzugt wird hierbei wahrscheinlich die Abspaltung der längsten

Kette am tertiären C-Atom, d.h. die Abspaltung in $C_3H_8 + n-C_4H_{10}$. Die Spaltung des Butans (in Dampfer) tritt erst bei Temperaturen über 21 mV stärker in Erscheinung.

3) Methanabspaltung aus höheren Kohlenwasserstoffen als Butan bei höherer Temperatur (etwa 24 mV) ist an verschiedenen Stellen des obigen Schemas möglich.

Versuche mit Cetan bei 22 mV = 425°C (vgl. Tabelle 4 und Kurvenblätter 3 u. 4; Vers. Nr. 8).

Die Spaltung von Cetan erfolgt noch erheblich rascher als die von n-Heptan bei gleicher Temperatur. Nach einer Stunde ist das Cetan, wie sich aus dem mittleren C ergibt, bereits durchschnittlich in etwa 4 Bruchstücke zerfallen, Heptan dagegen erst in etwa 2 Bruchstücke. Im weiteren Verlauf sinkt sogar das mittlere C der Spaltprodukte des Cetans unter das mittlere C bei Heptan. Die Primärreaktion (Spaltung in 2 Bruchstücke) ist beim Cetan bereits innerhalb der Anheizperiode beendet. Die Spaltergebnisse lassen sich ebenfalls nach dem obigen Schema deuten: Die außerordentlich hohe C_3 -Menge läßt sich durch eine Aufeinanderfolge von „2-Methyl“-Isomerisierung und Propanabspaltung bis zum völligen Abbau der Cetankette erklären, durch „3-Methyl“-Isomerisierung kann daneben Butan entstehen, das bei der Reaktionstemperatur bereits weiter zerfällt. Auf diese Weise läßt sich auch der auffallend hohe Propangehalt der Vergasung etwa gegenüber den Heptanversuchen erklären. Der Isogehalt des Butans ist praktisch der gleiche wie bei Heptan und der gleichen Temperatur.

Gemeinsam mit

Dr. Donath, Dr. Nonnenmacher,

gez. Reitz

Dr. Rotter, Dr. Meier.

Tabelle 1: Spaltung von Propan bei 24 mV (459°)

Versuch 3: Zunahme der Kohlenwasserstoffe von der 1. bis zur 32. Stunde von 29 bis 51 Vol.-%
 " 11: " " " " " 1. " " 24. " " 18 " 26 " " " " " " 24. " " 19 " 25 "

Versuchsdauer Stdn.	1			2	4			8			16	24			32
Versuch-Nr.	3	11	16	3	3	11	16	3	11	16	3	3	11	16	3
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe															
Volam-% CH ₄		--	--		5,7	--	--	8,2	--	--					
C ₂ H ₆		--	11,65		25,7	--	13,5	15,7	43,0				21,3	23,0	
C ₃ H ₈		95,0	84,0		68,6	100	79,1	69,7	52,1				28,9	34,7	
C ₄ H ₁₀		3,2	4,35		--	--	4,5	4,4	3,6				47,0	34,7	
höhere KW.		1,8	--		--	--	2,9	2,0	1,3				2,2	7,6	
Mittleres C nach techn. Analyse	2,8	2,8	2,7	2,7	2,6	2,7	2,5	--	2,5	2,3	2,05	--	2,2	2,0	1,8
Podbianalyse	--	3,05	2,9	--	2,6	3,0	3,0	--	2,75	2,6	--	--	2,3	1,9 ¹⁾	--
C - Bilanz															
% C im CH ₄		--				0,7			1,6						
C ₂ H ₆		4,0				9,2			22,4					9,9	
C ₃ H ₈ 2)		96,0				90,1			76,0					28,4	
Aus 100 Mol.-% Ausgangspropan werden erhalten														61,7	
Mol.-% CH ₄		--				2,1			4,8					29,7	
C ₂ H ₆		6,0				13,8			33,6					42,6	
C ₃ H ₈		96,0				90,1			76,0					61,7	
Summe Mol.-% KW.		102,0				106,0			114,4					134,0	

1) Tiefkühleranfall beim Entleeren mittleres C 2,6

2) Die bei der Podbianalyse gefundenen Anteile an C₄H₁₀ und höheren Kohlenwasserstoffen wurden hierbei zum C₃H₈ gerechnet.

Tabelle 2: Spaltung von n-Heptan bei 20 und 21 mV

20 mV (391°C)

Zunahme der Kohlenwasserstoffe von der 1. bis 24. Stunde von 9 bis 28,6 Vol. % (?)

Versuchsdauer Stdn.	1	4	8	24	Kondensat
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe					
CH ₄ Vol. % (% C/Mol. % ³⁾)			2,7 Vol. % (0,7 % C / 4,9 Mol. %)	--	--
C ₂ H ₆			5,2 (2,6 " / 9,1 ")	16,6 Vol. % (9,2 % C / 32,2 Mol. %)	--
C ₃ H ₈			37,5 (28,2 " / 65,8 ")	25,1 " (20,9 " / 48,8 ")	29,3 Gew. %
C ₄ H ₁₀			27,3 (27,4 " / 47,9 ")	48,8 " (54,2 " / 94,8 ")	53,4 2)
höhere Kohlenwasserstoffe			27,3 (41,1 " / 47,9 ")	9,5 " (15,7 " / 18,3 ")	17,3 1)
Summe			100,0 100,0 175,6	100,0 100,0 194,1	100,0
Mittleres C nach technischer Analyse Podbianalyse	~ 6	~ 4-5	~ 3,3 ~ 3,7	3,2 3,3	

21 mV (408°C) Zunahme der KW. von der 0. bis 24. Stunde von 15 bis 24 Vol. %.

Versuchsdauer Stunden	0 4)	1	4	8	24	Kondensat
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe						
Vol. % CH ₄	--	--	--	--	--	
C ₂ H ₆	--	17,9	20,8	25,0	43,6	
C ₃ H ₈	38	24,3	32,6	34,6	23,6	
C ₄ H ₁₀	3,5	11,2	23,5	25,9	26,2	
höhere KW.	58,5	46,6	23,1	14,4	6,6	
Mittleres C nach technischer Analyse nach Podbianalyse	~ 5 4,8	~ 5 4,3	4,7 3,7	3,3 3,4	2,6 3,0	
C - Bilanz: % C von C ₂ H ₆	--	8,3	11,2	14,6	28,8	
C ₃ H ₈	23,8	16,8	26,3	30,2	23,4	35,6
C ₄ H ₁₀	2,9	10,4	25,3	30,1	34,6	52,2 5)
in höheren KW.	73,3	64,5	37,2	25,1	13,2	12,2 6)
Aus 100 Mol. % Ausgangsheptan werden erhalten						
Mol % C ₂ H ₆	--	29,0	39,2	51,2	100,8	
C ₃ H ₈	55,5	39,2	61,3	70,5	54,6	
C ₄ H ₁₀	5,1	18,2	44,3	52,6	60,5	
höhere KW.	85,5	75,2	43,4	29,3	15,4	
Summe Mol % KW.	146	161,5	183	203,5	231	

1) 12,0 C₅H₁₂ 5,3 % höhere KW.

2) 33,0 % Isobutan im Butan

3) die aus 100 Mol % Ausgangsheptan erhalten werden

4) enthält aber die Anheisperiode

5) 44,5 % Isobutan im Butan

6) 10,85 % C₅H₁₂, 1,35 % höhere

Tabelle 3: Spaltung von n-Heptan bei 22 mV (= 425°C)

Versuch 2: Zunahme der Kohlenwasserstoffe von der 0. bis zur 32. Stunde von 20,6 bis 31,4 Vol.-%
 " 5: " " " " " " 24. " " 14,2 " 20,4 " "
 " 7: " " " " " " 24. " " 15,2 " 25,6 " "
 " 10: " " " " " " 24. " " 15,2 " 25,2 " "

Versuchsdauer Stdn.	0	1				2	4				8				16	24				32	Kondensat	
Versuch-Nr.	2	2	5	7	10	2	2	5	7	10	2	5	7	10	2	5	7	10	2	7	10	
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe																						
Volam-% CH ₄		--		4,1	6,5			--		12,9				12,3		20,1	21,2	19,1				
C ₂ H ₆		46,7		15,3	13,6			46,3		17,8				22,0		42,7	35,2	36,7				
C ₃ H ₈		33,4		43,5	39,5			29,4		24,2				44,6		37,3	31,4	37,5				
C ₄ H ₁₀		15,9		29,0	25,9			21,4		38,3				17,7		--	10,0	6,7				
höhere KW.		4,0		8,1	14,6			Spuren		6,9				3,4		--	2,2	Spuren				
Mittleres C nach technischer Analyse	3,4	3,0	3,05	3,25	3,3	3,0	2,9	2,85	2,8	2,85	2,65	2,6	2,6	2,65	2,5	2,1	2,2	2,2	2,2			
Podbianalyse	--	--	2,8	3,4	--	--	--	2,7	3,15	--	--	--	2,8	--	--	2,2	2,35	--	--			
C - Bilanz																				(21 g)	(24 g)	
% C im CH ₄		--		1,6					4,1				4,4			9,5	8,5	--	--			
C ₂ H ₆		33,2		8,6				35,6	11,3				15,6			39,2	30,5	--	--			
C ₃ H ₈		35,6		37,0				32,5	23,0				47,5			51,5	43,8	43,6	48,5			
C ₄ H ₁₀		22,7		32,5				31,5	48,6				25,2			--	14,2	52,8	48,8			
in höheren KW 2)		8,5		20,3				0,4	13,0				7,3			--	3,0	3,6	2,7			
Aus 100 Mol-% Ausgangs-heptan werden erhalten																						
Mol-% CH ₄		--		11,2				--	28,7				30,8			65,1	59,5					
C ₂ H ₆		116,2		30,1				124,5	39,5				54,7			137,2	106,7					
C ₃ H ₈		82,9		86,2				75,7	53,6				110,7			120,0	102,1					
C ₄ H ₁₀		39,7		51,8				55,1	85,0				44,1			--	24,8					
höhere KW.		9,9		23,7				0,5	15,2				8,5			--	3,5					
Summe Mol-% KW.		248,7	203,0					255,8	222,0				248,8			322,5	296,6					

1) 53,5 % Isobutan im Butan

2) Das mittlere C der höheren KW. wurde hierbei = 6 angenommen.

Tabelle 4: Spaltung von n-Heptan bei 24 mV und von Cetan bei 22 mV.

Heptan bei 24 mV (459°O)

Zunahme der Kohlenwasserstoffe von der 1. bis 24. Stunde von
26 bis 40 Vol. %

1590

Versuchsdauer Stunden	1	4	8	24	Kondensat
Zusammensetzung der KW.					
Vol. % CH ₄	14,3	37,0	35,3	49,5	
C ₂ H ₆	23,1	30,5	31,4	37,5	
C ₃ H ₈	62,5	32,5	33,3	13,0	
höhere KW.	---	---	---	---	
Mittleres C nach					
technischer Analyse	2,4	2,1	1,9	1,6	
Podbiaanalyse	2,5	2,0	2,0	1,6	
O-Bilanz					
% O in CH ₄	5,8	18,9	17,8	30,3	
C ₂ H ₆	18,5	31,2	31,8	45,8	
C ₃ H ₈	75,7	49,9	50,4	23,9	
Aus 100 Mol. % Ausgangs-					
heptan werden erhalten					
Mol. % CH ₄	40,6	132,3	124,6	212,1	
C ₂ H ₆	64,7	109,2	111,3	160,6	
C ₃ H ₈	176,6	116,5	117,6	57,8	
Summe Mol. % KW.	281,9	357,0	353,5	430,5	

Cetan bei 22 mV (425°O)

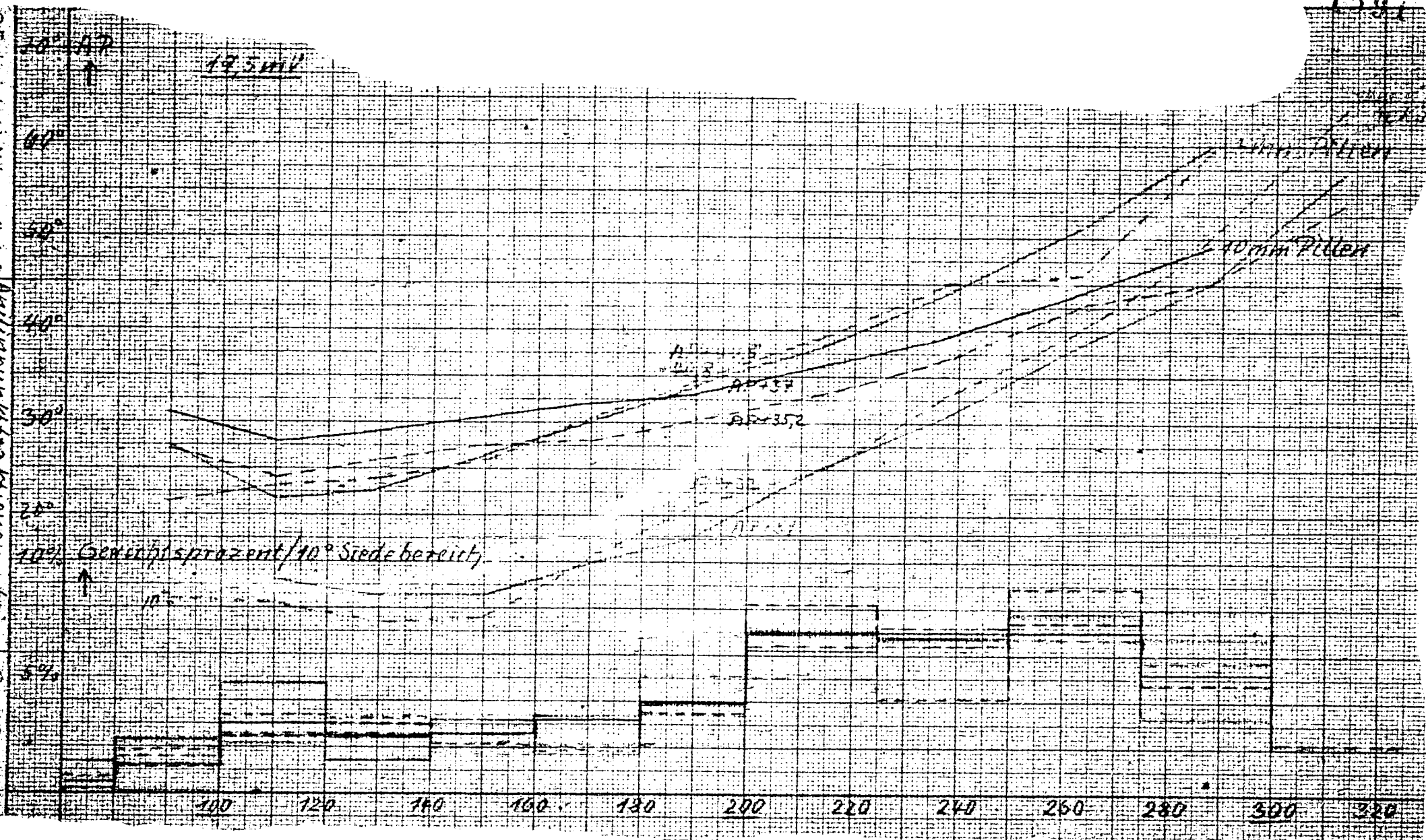
Zunahme der Kohlenwasserstoffe von der 1. bis 24. Stunde von 20
bis 40 Vol. %

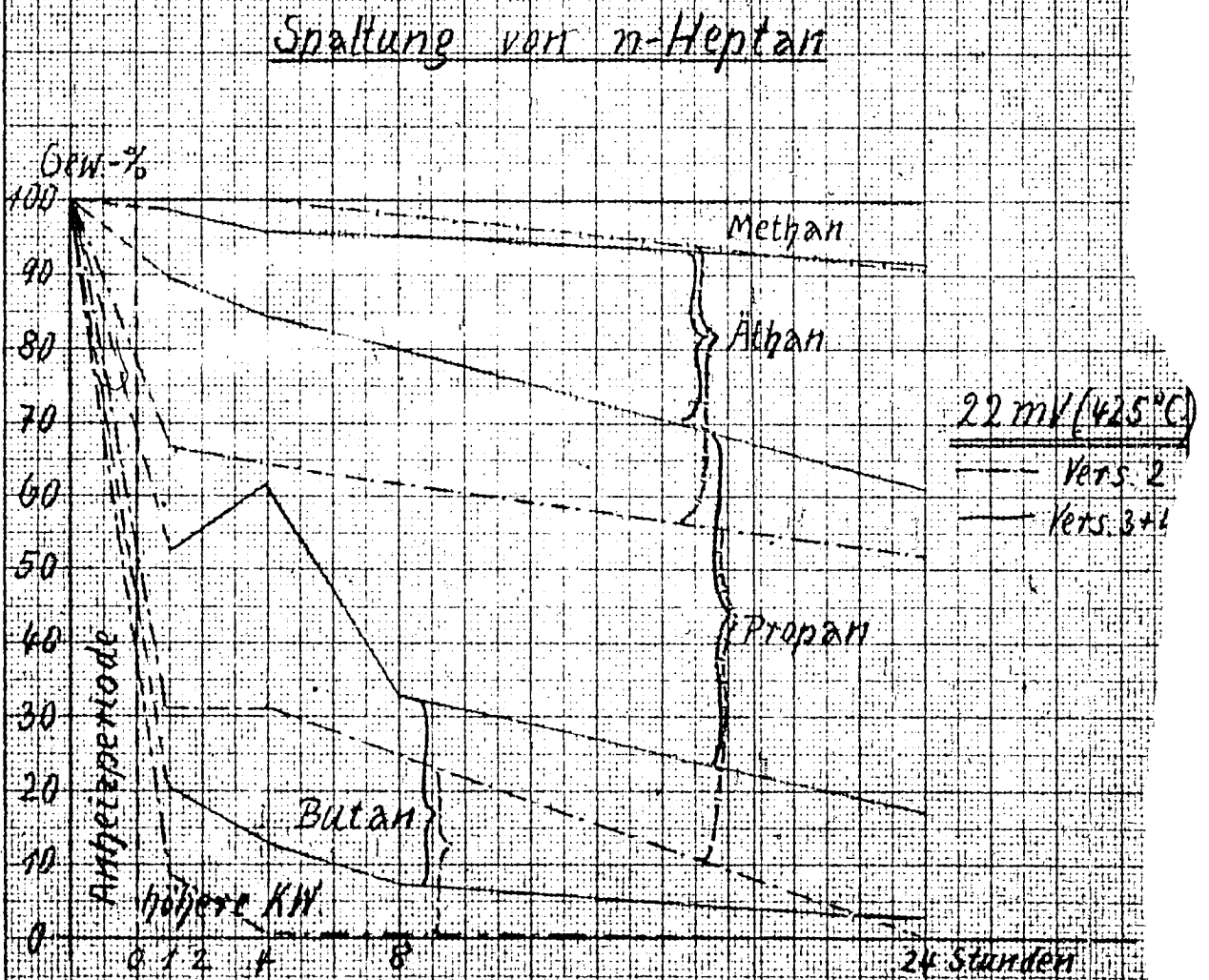
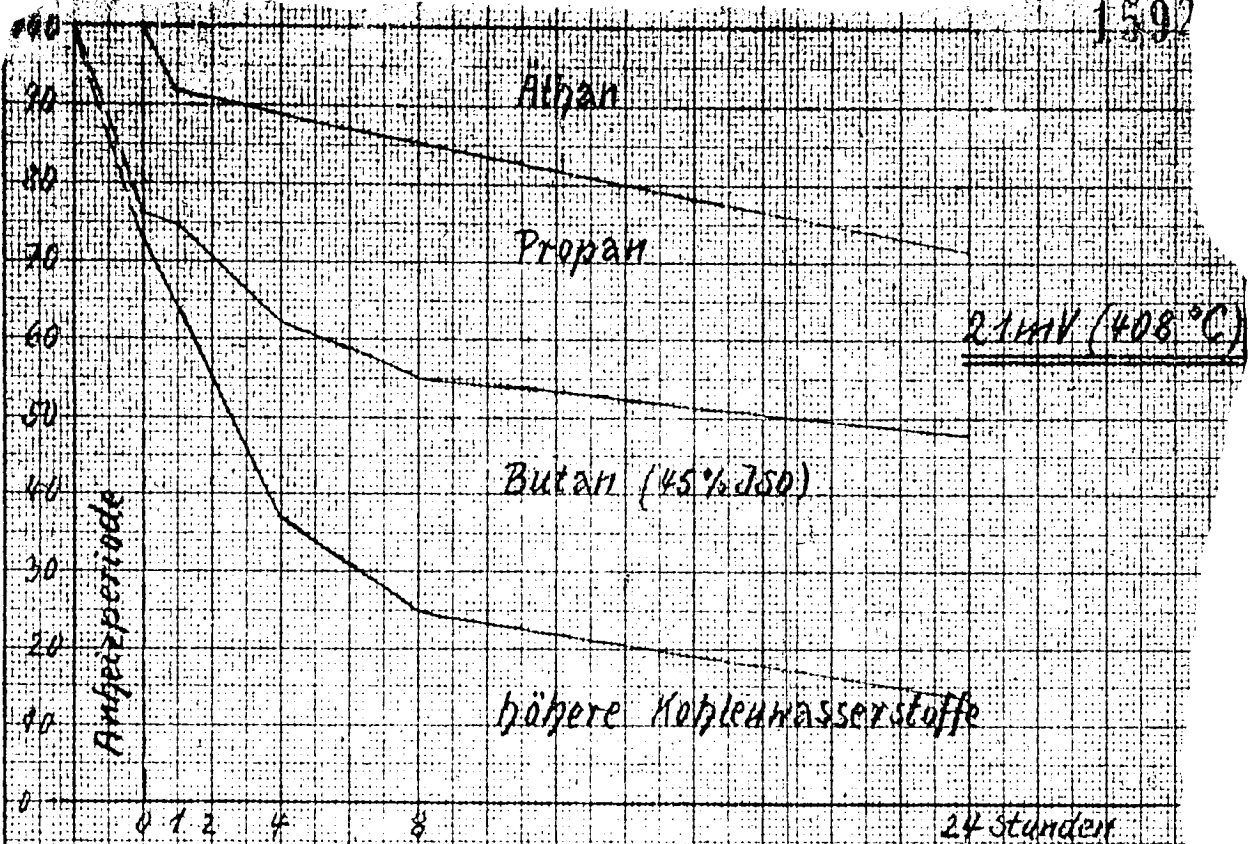
Versuchsdauer Stunden	1	4	8	24	Konden- sat
Zusammensetzung der KW.					
Vol. % CH ₄	12,5	6,5	14		---
C ₂ H ₆	11,5	20	17		---
C ₃ H ₈	26	34	43		67,5
C ₄ H ₁₀	28	26	21		29
höhere KW 1)	22	13,5	5		3,5
Mittleres C nach					
technischer Analyse	~4	~3	2,7	2,0	
Podbiaanalyse	4,5	3,9	3,1	---	
O-Bilanz: % O im					
CH ₄	3	2	4,5		---
C ₂ H ₆	5	10	11		---
C ₃ H ₈	17	26	41,5		59,3
C ₄ H ₁₀	25	27	27		34,8 2)
in höheren KW	~50	~35	~16		5,9
Aus 100 Mol. % Cetan werden er-					
halten Mol. %					
CH ₄	48	32	72		
C ₂ H ₆	40	80	88		
C ₃ H ₈	91	139	222		
C ₄ H ₁₀	100	108	108		
höhere KW	~80	~56	~25		
Summe Mol. % KW.	~360	~415	~515		

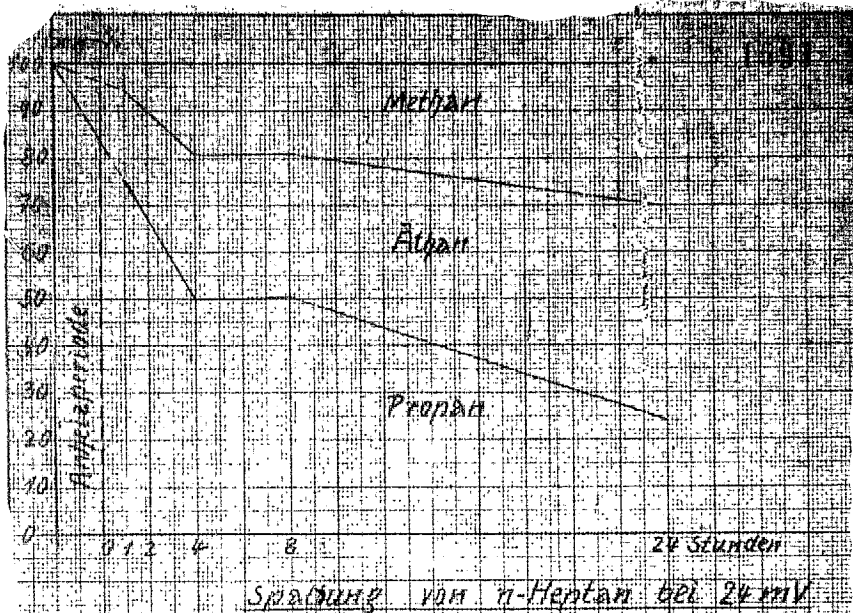
1) mittleres C = 10 angenommen

2) 54,5 % Isobutan im Butan

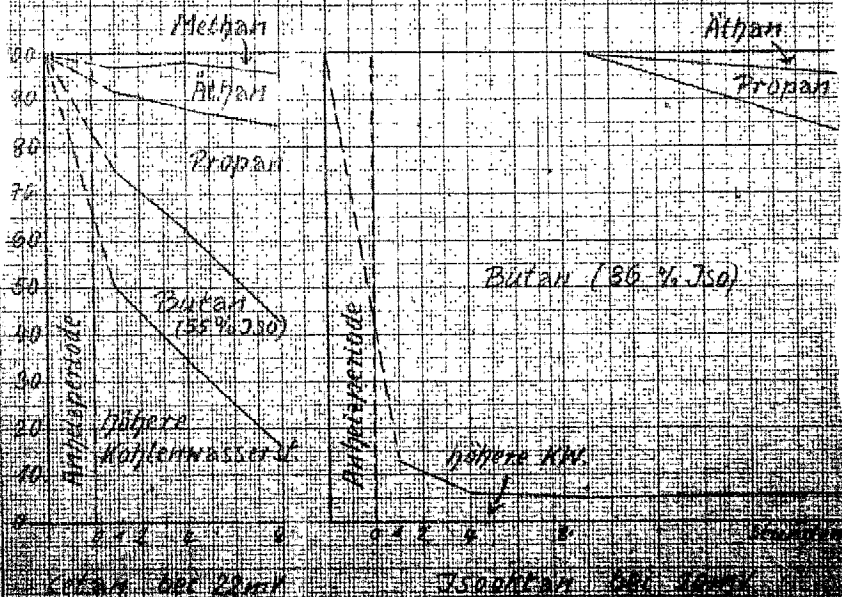
G. Farbenindustrie Aktien-Gesellschaft
Ludwigstr. 16 a. Rhein.
Anteilpunktfraktionen bei
Kobaldrückung mit K5058
Blatt 1







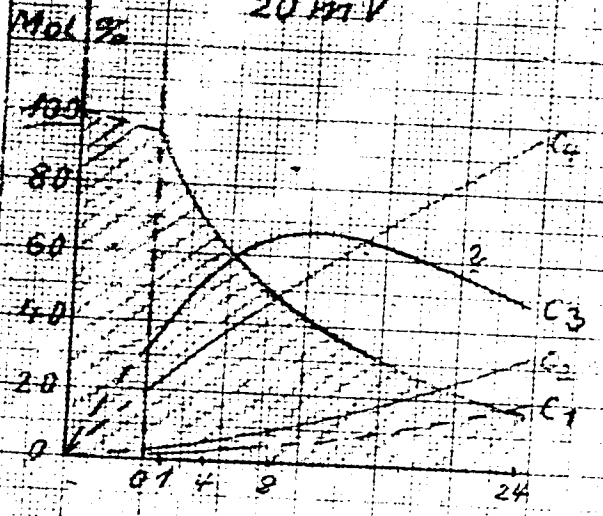
Spaltung von n-Heptan bei 24 mV



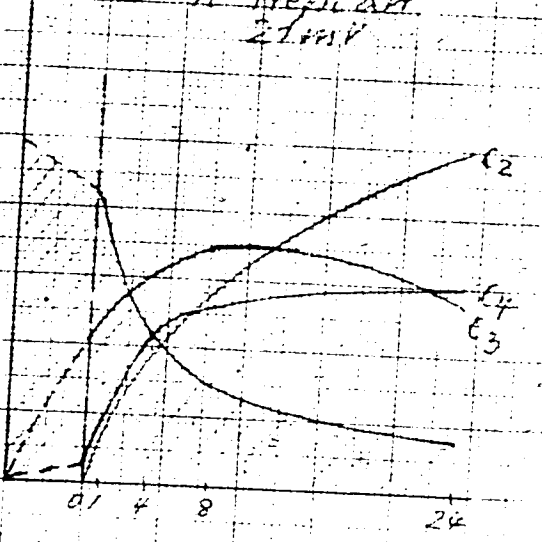
1574

Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

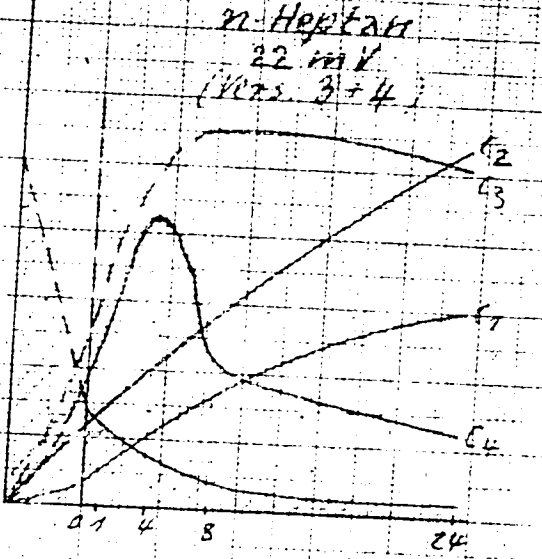
n-Heptan 20 mV



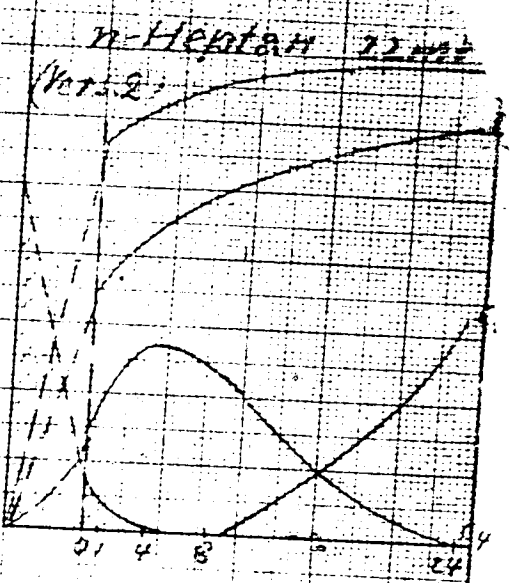
n-Heptan 21 mV



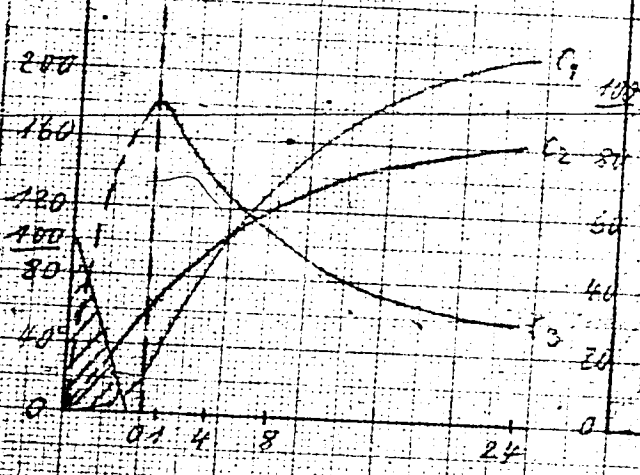
n-Heptan 22 mV
(Vers. 3+4)



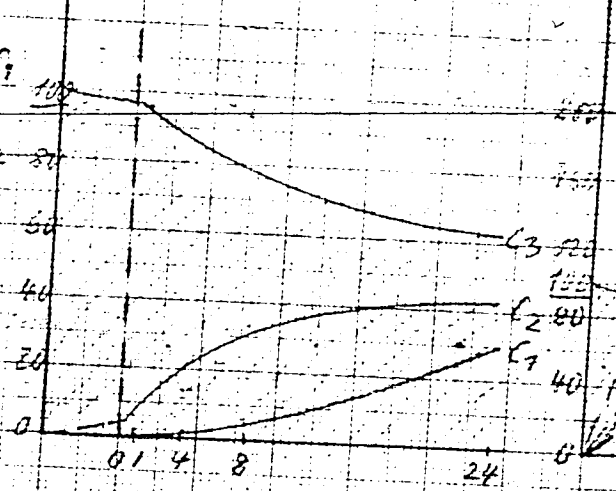
n-Heptan 22 mV
(Vers. 2)



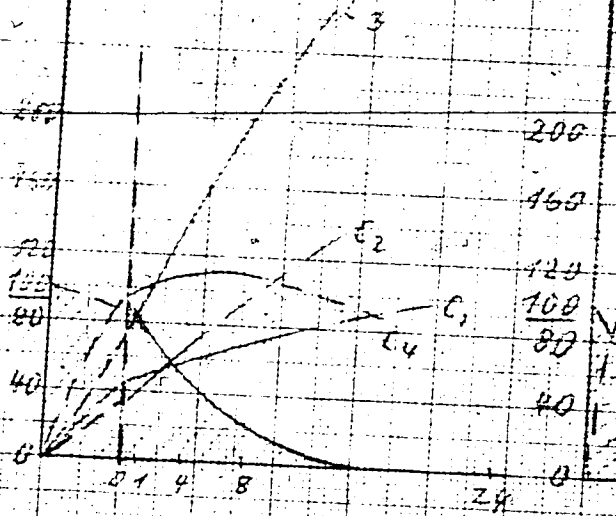
n-Heptan 24 mV



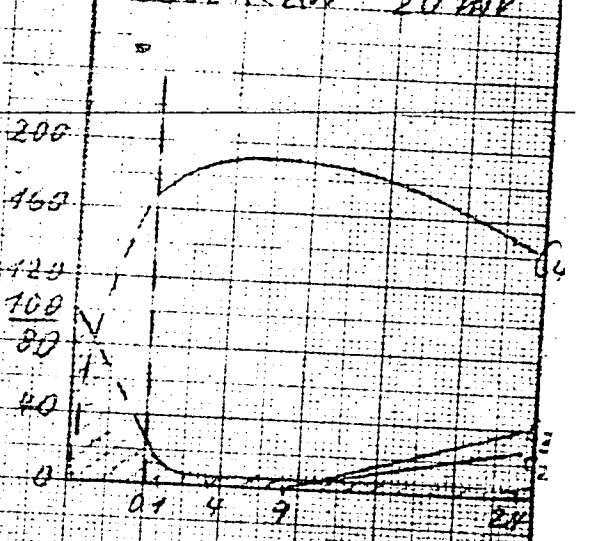
Propan 24 mV



Cetan 22 mV



Isooctan 20 mV

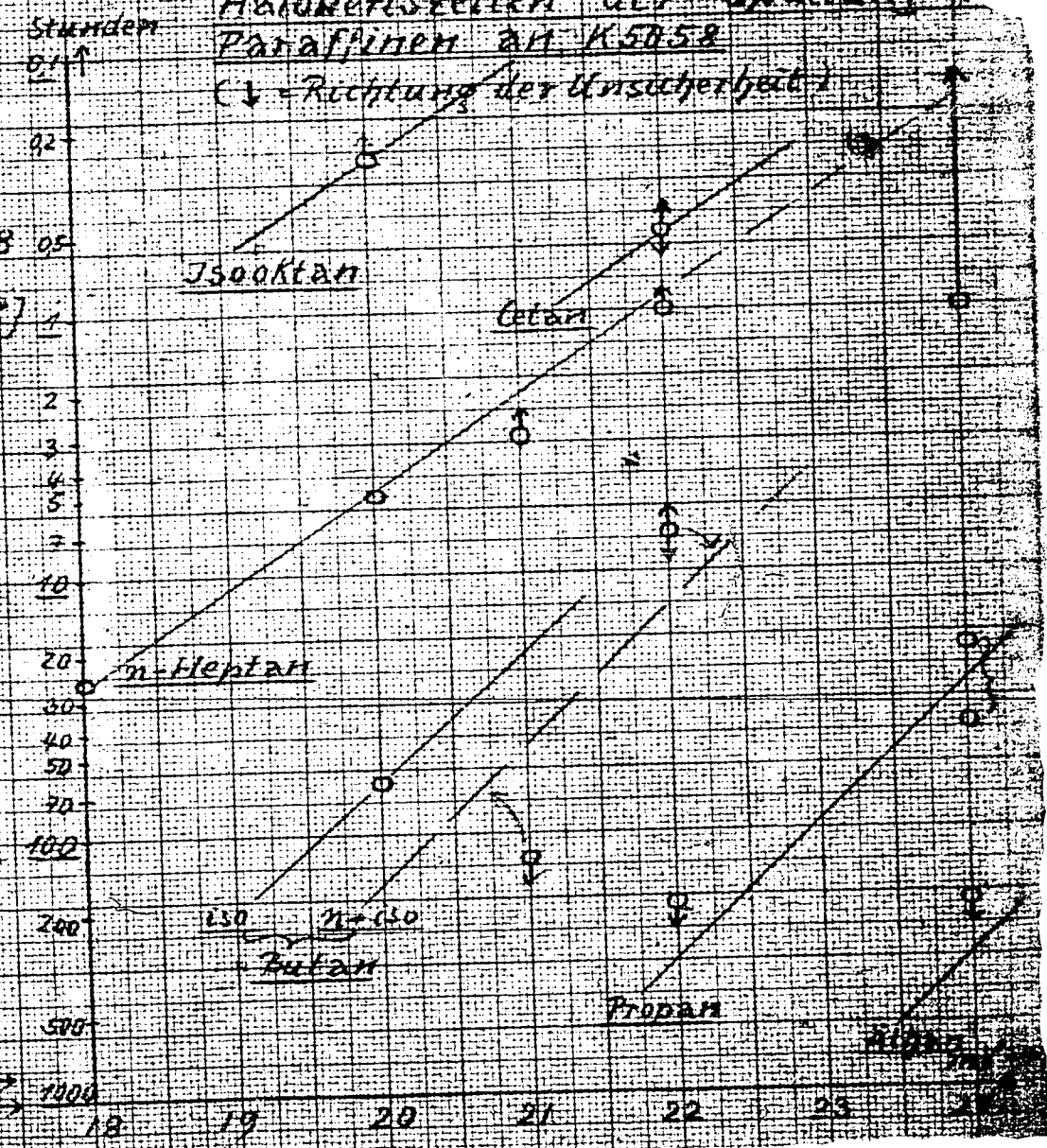
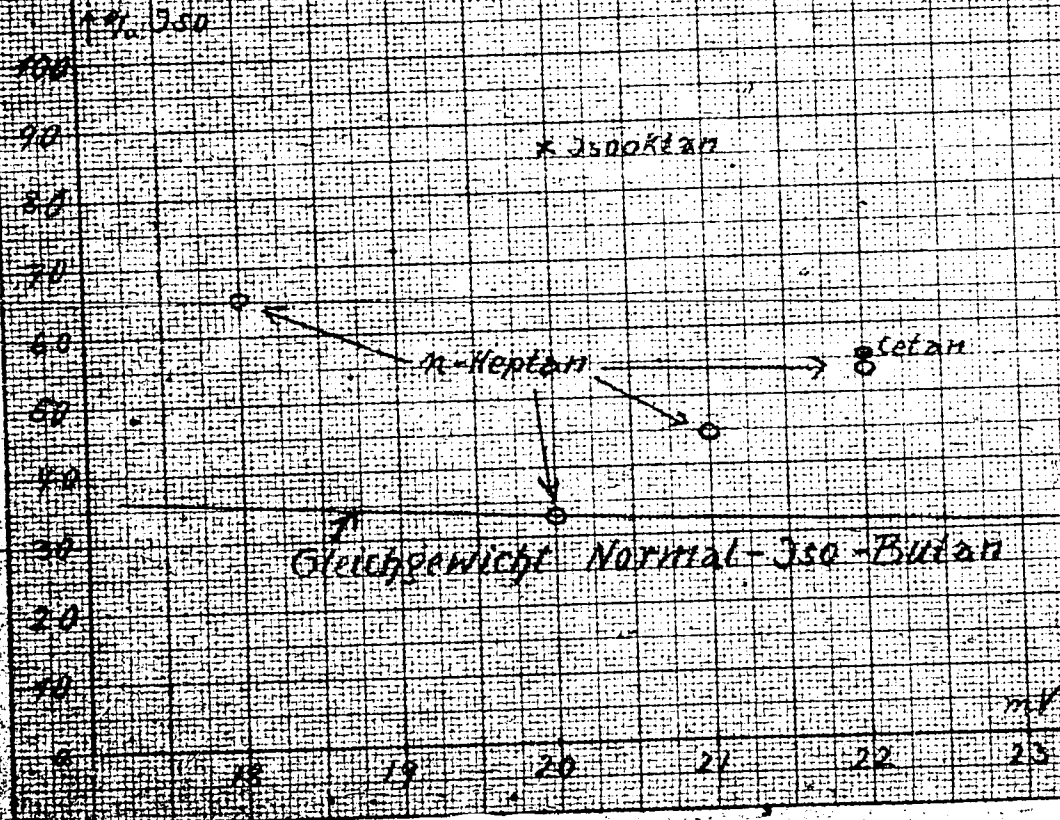


Blatt 4
R3

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Isolgehalt des Butans bei der hydrierenden Spaltung verschiedener Paraffinkohlenwasserstoffe an K 5058
 [Bestimmungen mit grösserer Unsicherheit behaftet]

Halbwertszeiten der Spaltung Paraffinen an K 5058
 (↓ - Richtung der Unsicherheit)



Blatt 5 R12